

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Pertama  
Sidang Akademik 1996/97

Oktober/November 1996

KOE 443 - Kimia Organik III

Masa : (3 jam)

---

Jawab sebarang LIMA soalan.

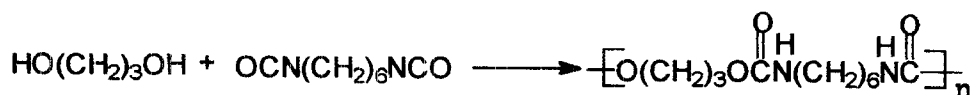
Hanya LIMA jawapan yang pertama sahaja akan diperiksa.

Jawab setiap soalan dalam muka surat yang baru.

Kertas soalan ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (10 muka surat).

---

- 1 (a) Heksametilena diisosiyanida dan 1,3-propanadiol dipolimerkan kepada poliuretana seperti yang berikut:



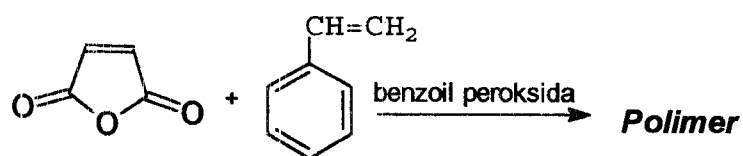
Bincangkan apakah kesan terhadap struktur dan berat molekul hasil polimer itu apabila setiap reagen yang berikut ditambah kepada monomer itu dalam kuantiti yang sedikit.

- (i)  $\text{H}_2\text{O}$
- (ii) gliserol ( $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ )
- (iii)  $\text{CH}_3\text{OH}$

(8 markah)

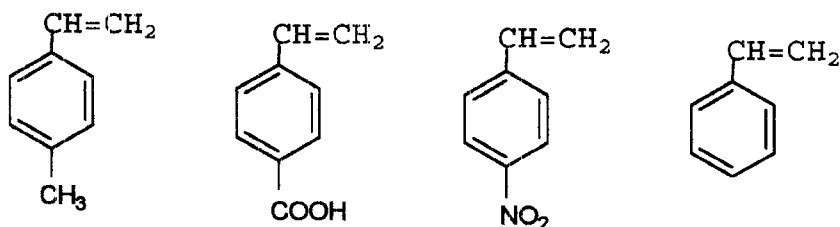
(KOE 443)

- (b) Dalam pempolimeran stirena dan maleik anhidrida secara radikal bebas, polimer yang dihasilkan mempunyai susunan unit monomer secara berselang-seli. Jelaskan.



(6 markah)

- (c) Susunkan monomer-monomer yang berikut mengikut turutan kereaktifan terhadap pempolimeran kationik yang kian menaik (yang kurang reaktif dahulu). Jelaskan.



(4 markah)

- (d) Berikan mekanisme untuk tindak balas di antara urea dan formaldehid.



(2 markah)

(KOE 443)

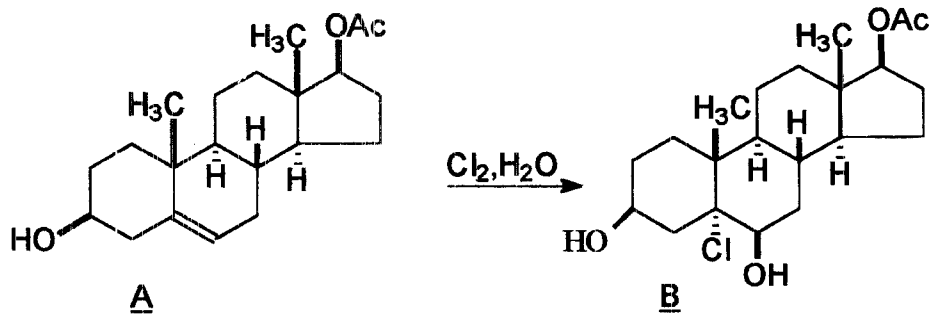
2. (a) Tunjukkan dan bincangkan bagaimana kesan hidrofobik mempengaruhi

(i) pembentukan membran dwilapisan oleh fosfolipid

(ii) orientasi kolesterol dalam dwilapisan fosfolipid

(8 markah)

(b) Diberikan dalam tindak balas HOCl dengan steroid A menghasilkan hanya satu stereoisomer B.



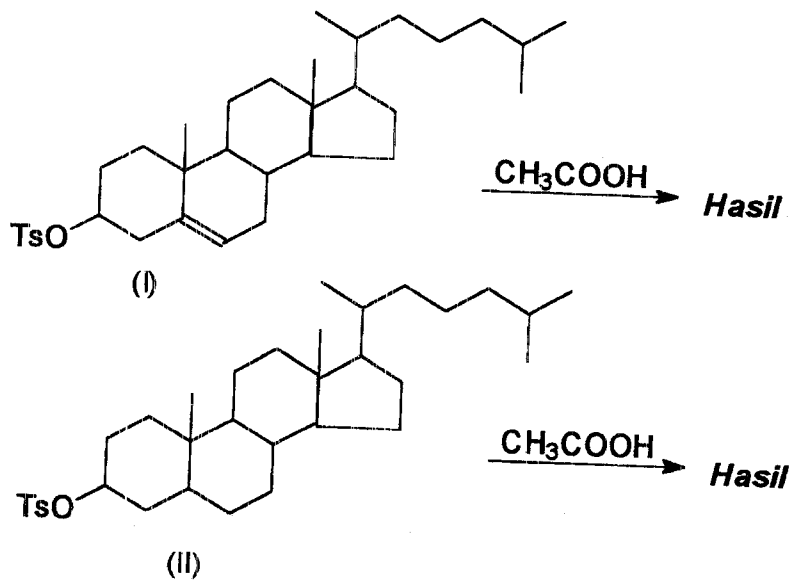
(i) Lukiskan suatu struktur komformasi bagi B.

(ii) Cadangkan suatu mekanisme untuk menerangkan pembentukan B dengan memberi perhatian kepada stereospesifiti tindak balas itu.

(8 markah)

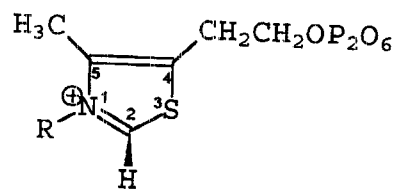
(KOE 443)

- (c) Terangkan mengapa asetolisis ( $\text{ROTs} \rightarrow \text{ROAc}$ )  $\Delta^5$ -kolestan-3 $\beta$ -tosilat(I) berlaku lebih cepat daripada kolestan-3 $\beta$ -tosilat(II).



(4 markah)

3. (a) Koenzim tiamina pirofosfat mempunyai struktur seperti yang berikut:



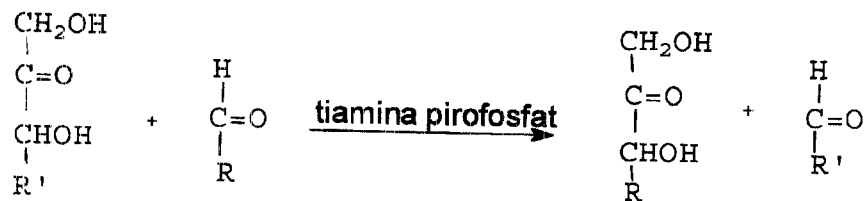
- (i) Terangkan mengapa atom H yang terikat kepada C-2 adalah berasid ( $\text{pK}_a$  12.7).

(KOE 443)

- (ii) Cadangkan suatu mekanisme untuk pendekarboksilan asid piruvat kepada asetaldehid yang dimungkinkan oleh tiamina pirofosfat.



- (iii) Terangkan bagaimana tiamina pirofosfat memungkinkan tindak balas transketolasi.

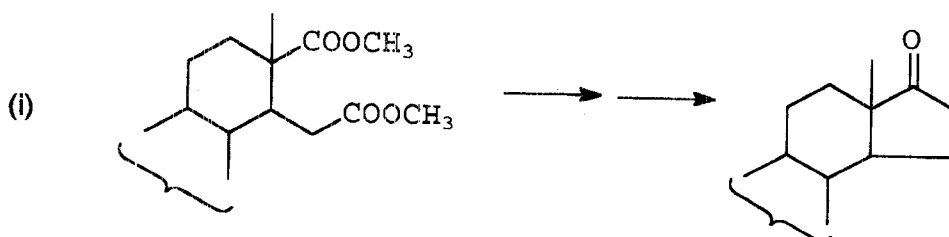


(10 markah)

- (b) Berikan dua bukti yang menunjukkan penglibatan secara langsung residu asid amino Serine-195 dalam molekul kaimotripsin semasa pemangkinan hidrolisis molekul peptida. Apakah kumpulan aktif yang lain yang terlibat dalam pemangkinan hidrolisis oleh kaimotripsin. Perihalkan mekanisme pemangkinan hidrolisis peptida kaimotripsin secara ringkas.

(10 markah)

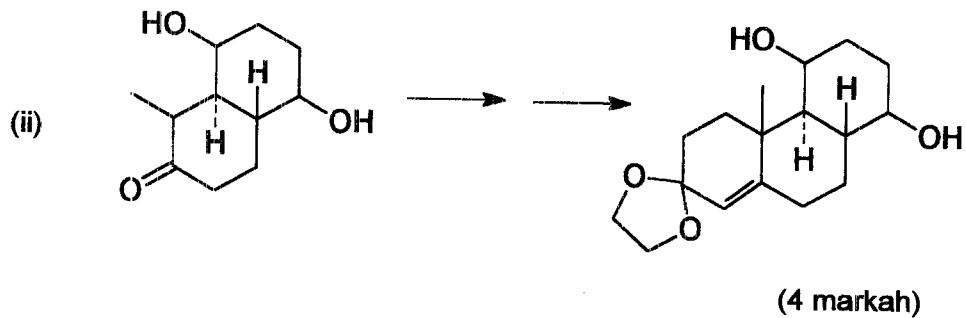
4. (a) Cadangkan suatu skema tindak balas untuk setiap perubahan yang berikut.



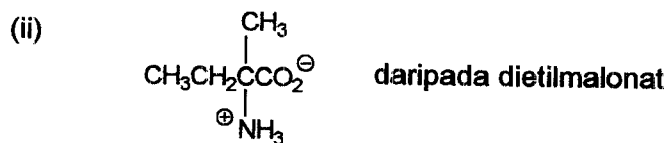
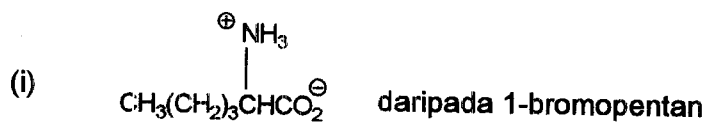
(4 markah)

695

(KOE 443)



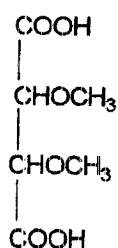
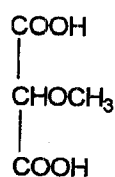
- (b) Tunjukkan langkah-langkah yang diperlukan untuk sintesis sebatian-sebatian yang berikut daripada bahan permulaan diberikan



- (iii) Heksapeptida Gly-Ala-Pro-Ala-Ala-Val daripada asid amino  $\alpha$  tunggal.

(12 markah)

5. (a) A, ( $C_7H_{14}O_6$ ) adalah suatu sebatian semulajadi yang tidak menurun reagen Tollen dan tidak mengalami mutarotasi. Sebatian itu dihidrolisiskan dengan HCl berakueus kepada B, ( $C_6H_{12}O_6$ ), suatu gula yang menurunkan. Pengoksidaan B dengan  $HNO_3$  cair memberi suatu diasid C, ( $C_6H_{10}O_8$ ) yang tidak aktif optis. Degradasi Ruff kepada B menghasilkan suatu gula baru yang menurunkan D, ( $C_5H_{10}O_5$ ) yang dapat dioksidakan dengan  $HNO_3$  cair kepada suatu diasid E, ( $C_5H_8O_7$ ) yang aktif optis. A diolehan berturut-turut dengan NaOH dan dimetil sulfat, HCl berakueus, dan  $HNO_3$  panas. Daripada hasil-hasilnya, asid  $\alpha$ ,  $\beta$ -dimetoksisuksinik dan asid  $\alpha$ -metoksimalonik dapat diasingkan.

asid  $\alpha, \beta$ -dimetoksisuksinikasid  $\alpha$ -metoksimalonik

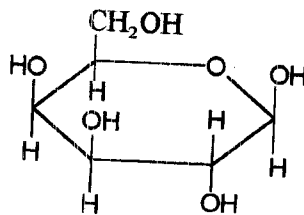
Tentukan dengan penjelasan struktur bagi sebatian A hingga E.

- (b) Di bawah keadaan berasid, D-glukosa bertindak balas dengan benzaldehid untuk memberi 2,4-O-benzilidena-O-glukosa. Hasil itu diturunkan kepada 2,4-O-benzilidena-O-glusitol yang selepas itu ditindakbalaskan dengan asid periodik untuk menghasilkan suatu benzilidena aldopentosa. Hidrolisis terbitan itu memberi aldopentosa Z. Cadangkan struktur untuk Z dan berikan semua langkah di atas yang terlibat dalam sintesis Z itu.

(20 markah)

(KOE 443)

6. (a) Melibiosa adalah suatu disakarida yang dapat dihidrolisiskan kepada suatu campuran D-glukosa dan D-galaktosa oleh asid cair. Ia juga suatu gula penurunan yang pada pengoksidaan dengan air bromin menghasilkan asid melibionik yang kemudian dimetilkan oleh natrium hidroksida dan dimetil sulfat kepada asid okta-O-metilmelibionik. Hidrolisis asid okta-O-metilmelibionik itu memberi suatu asid tetra-O-metilglukonik, X dan suatu tetra-O-metil galaktosa Y. Sebatian X boleh dioksidakan oleh  $\text{HNO}_3$  kepada asid tetra-O-metilglukarik. Sebatian Y juga dapat disediakan daripada hidrolisis metil 2,3,4,6-tetra-O-metilgalaktopiranosida dengan asid. Melibiosa boleh dihidrolisiskan oleh  $\alpha$ -galaktosidas daripada buah badam. Tentukan struktur melibiosa dan tunjukkan semua tindak balas yang terlibat.



$\alpha$ -D-galaktopiranosida

(8 markah)

- (b) Tuliskan tindakbalas-tindakbalas yang terlibat dalam analisis penghujung-N-berturutan (sequential N-terminal analysis) bagi suatu tripeptida.

- (i) Kaedah Sanger
- (ii) Degradasi Edman

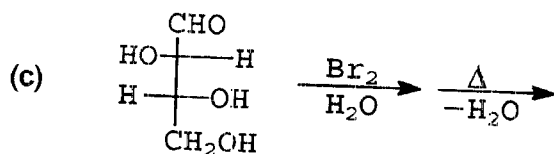
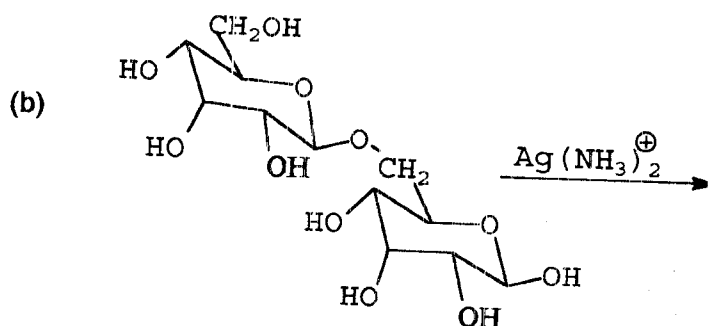
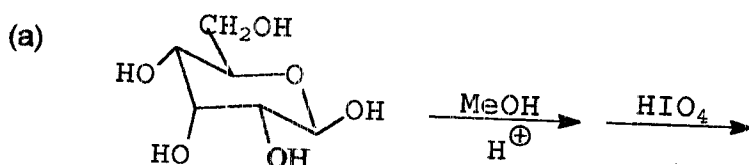
Kaedah yang mana itu lebih baik? Terangkan.

(12 markah)

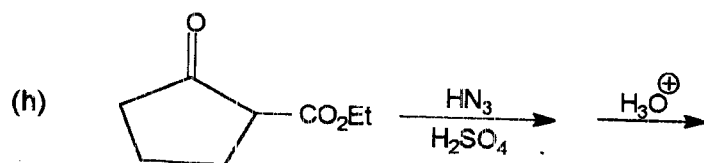
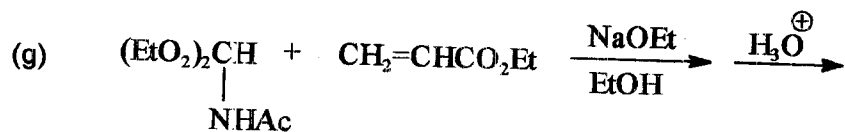
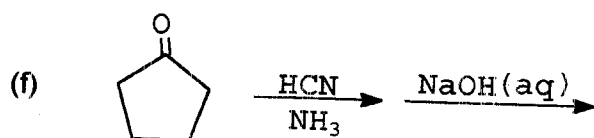
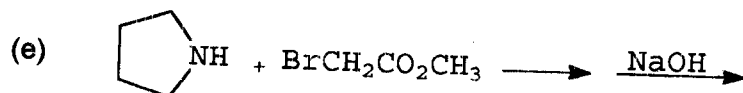


(KOE 443)

7. Ramalkan hasil/hasil-hasil utama untuk setiap turutan tindak balas yang berikut:



(KOE 443)



(20 markah)

ooo0ooo